Über

einige Metallverbindungen

der Triphosphorsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Martin Stange

aus Vegesack (Bremen).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0110

Die Eigentümlichkeit des Phosphorsäureanhydrids, mit Basen, resp. Wasser in verschiedenen Verhältnissen zusammenzutreten, veranlasste schon Graham[1] ein System aufzustellen, welches eine Unterbringung des damaligen experimentellen Materiales ohne Schwierigkeiten gestattete. Graham legt einen gleichen Phosphorsäureanhydridgehalt zu Grunde und lässt den Wassergehalt sich verändern. Er gelangt zu folgender Gruppirung:

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ Orthophosphorsäure
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure
$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ Metaphosphorsäure.

Eine geraume Zeit war dieses Schema massgebend, bis Fleitmann und Henneberg[2] in dem tetraphosphorsauren Natrium der alten Säurereihe ein neues Glied zuführten, welches, in seinem Phosphorsäuregehalt, zwischen Pyro- und Metaphosphorsäure liegend, eine Einreihung in das Grahamsche System ohne Weiteres nicht gestattete. Die beiden Forscher stellten daher dem alten Schema ein neues gegenüber, bei dem sie eine gleiche Wassermenge von 6 Molekülen mit 2 bis 6 Molekülen Phosphorsäureanhydrid verbinden, wie folgt:

$6H_2O + 2P_2O_5 = H_{12}P_4O_{16} = 4H_3PO_4$ Orthophosphorsäure
$6H_2O + 3P_2O_5 = H_{12}P_6O_{21} = 3H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure
$6H_2O + 4P_2O_5 = H_{12}P_8O_{26} = 2H_6P_4O_{13}$ Tetraphosphorsäure
$6H_2O + 5P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31} =$ Dekaphosphorsäure
$6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 12HPO_3$ Metaphosphorsäure.

[1] Pogg. An. 32, 23.
[2] Lieb. An. 65, 304.

Diese Gruppirung, die zunächst sehr einfach erschien, schliesst aber ein Glied ein; die „Dekaphosphorsäure", welche im Vergleich zu den anderen Repräsentanten dieser Reihe ungleich complicirter gestaltet ist. Die Existenz derselben ist wohl stark anzuzweifeln, wenn auch ein Silbersalz (Kraut, Ülsmann) auf das Bestehen dieser Säure hinweist, jedoch nichts beweist.

Ausserdem fand ich gerade im Verhalten des Silbers einer viel einfacheren Polyphosphorsäure, der „Triphosphorsäure" gegenüber, eine Abweichung von der Regel. Die Zusammensetzung ihres Silbersalzes war von der Konzentration der Lösungen und sonstigen kleinen Nebenumständen abhängig. Im Allgemeinen lag der Phosphorsäureanhydridgehalt zwischen Pyro- und Metaphosphat und war solchen Schwankungen unterworfen, dass die Verbindung als ein Gemisch hingestellt werden musste.

Vielleicht hat man auch das dekaphosphorsaure Silber als ein zufälliges Zusammentreffen von Silbermeta- und Pyrophosphat zu deuten. Immerhin bedarf dieser Fall noch einer eingehenden Untersuchung.

Für die von Fleitmann und Henneberg angeführte Tetraphosphorsäure ist der Beweis ihrer Existenz durch weitere Arbeiten von Kraut und Ülsmann, welche Tetraphosphate in reiner Form erhielten, endgültig erbracht.

Die Tetraphosphorsäure entsteht in Form ihres Natriumsalzes durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül $Na_4P_2O_7$ mit 2 Molekülen $NaPO_3$. Diese Methode, komplizirtere Phosphorsäuren zu erhalten, eröffnete wieder eine neue Perspektive, ein noch einfacheres Verhältnis von Meta- und Pyrophosphat in Reaktion treten zu lassen.

In der That gelang es Schwarz[1] durch Vereinigen beider Komponenten unter geeigneten Bedingungen, eine

[1] Fritz Schwarz, Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Schmelze zu bekommen, welche beim Auflösen in Wasser und Verdunsten ein einheitlich krystallisirendes Natriumsalz: $Na_5P_3O_{10} + 8\,aq$ ergab.

Dieses Salz, welches beim Behandeln mit Co-, Ni- und Zn-Salzen einige krystallinische Verbindungen z. B. $Co\,Na_3P_3O_{10} + 12\,aq$; $Zn_2NaP_3O_{10} + 9^1/_2\,aq$ lieferte, wurde aus diesem Grunde von Schwarz als die Natriumverbindung einer neuen Säure: der „Triphosphorsäure" hingestellt. Auch eine Einverleibung in ein System wurde versucht, und zwar legt Schwarz, da die anderen Schemata in diesem Falle versagen, die Reihe der Polymetaphosphorsäuren zu Grunde und erhält aus ihnen durch Addition von je 1 Molekül Wasser eine entsprechende Phosphorsäure wie folgt:

Mono-metaphosphorsäure	HPO_3	$+ H_2O = H_3PO_4$
Di- „	$H_2P_2O_6$	$+ H_2O = H_4P_2O_7$
Tri- „	$H_3P_3O_9$	$+ H_2O = H_5P_3O_{10}$
Tetra- „	$H_4P_4O_{12}$	$+ H_2O = H_6P_4O_{13}$
[Penta-] „	$H_5P_5O_{15}$	$+ H_2O = H_7P_5O_{16}$
Hexa- „	$H_6P_6O_{18}$	$+ H_2O = H_8P_6O_{19}$.

Wie man sieht, bieten sich hinsichtlich der Gruppirung keine Unzuträglichkeiten mehr, nur zeigt die Reihe, wenn man direct die Metaphosphorsäuren mit herbeiziehen will, drei neue Glieder, die Pentametaphosphorsäure, die Penta- und Hexaphosphorsäure, welche vorläufig nur in der Theorie bestehen. Ich möchte deshalb, um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, eine Absonderung der Polymetaphosphorsäuren von den anderen vorschlagen. Zu diesem Zwecke wird die wasserstoffreichste Verbindung, die Orthophosphorsäure, beiden Reihen zu Grunde gelegt und man erhält aus ihr durch partielle Wasserentziehung:

a. Reihe der Metaphosphorsäuren:

$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$	Monometaphosphorsäure
$2\,H_3PO_4 - 2\,H_2O = H_2P_2O_6$	Dimeta- „
$3\,H_3PO_4 - 3\,H_2O = H_5P_3O_9$	Trimeta- „

$4\,H_3PO_4 - 4\,H_2O = H_4P_4O_{12}$ Tetrametaphosphorsäure
$5\,H_3PO_4 - 5\,H_2O = H_5P_5O_{15}$
$6\,H_3PO_4 - 6\,H_2O = H_6P_6O_{18}$ Hexameta- „

b. Reihe der übrigen Phosphorsäuren:

H_3PO_4 Orthophosphorsäure
$2\,H_3PO_4 - 1\,H_2O = H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure
$3\,H_3PO_4 - 2\,H_2O = H_5P_3O_{10}$ Triphosphorsäure
$4\,H_3PO_4 - 3\,H_2O = H_6P_4O_{13}$ Tetraphosphorsäure.

Es besitzt diese Art der Anordnung auch in experimenteller Hinsicht eine gewisse Berechtigung, da alle Phosphorsäuren aus dem Orthophosphat zu erhalten sind und wiederum durch Wasseraufnahme in solches übergehen können.

Nachdem ich somit die Reihe der verschiedenen Polyphosphorsäuren in eine etwas einheitlichere Form gekleidet zu haben glaube, wende ich mich der Triphosphorsäure, speziell deren Natriumsalz zu, welches das Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit bildete.

Triphosphorsaures Natrium.

Dasselbe wird nach Schwarz erhalten, indem man 100 Teile wasserfreies pyrophosphorsaures Natrium mit 50—55 Teilen Metaphosphat zusammenschmilzt.

Der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung:

$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10}$ Triphosphorsaures Natrium.

Das Salz bildet rektanguläre Blättchen, reagirt schwach alkalisch und zerfällt beim Kochen seiner wässrigen Lösung vollständig in seine Komponenten Pyro- und Metaphosphat. Zur Charakterisirung des triphosphorsauren Natriums führt Schwarz folgendes an:

„Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, welches die Triphosphorsäure von der Pyrophosphorsäure scharf trennt, besteht darin, dass erstere mit einem Ueberschuss einiger Schwermetalle, wie Co- und Ni-, Cu- und Zn-Sulfat nur in ganz conzentrirter, nicht aber in

verdünnter Lösung Niederschläge bildet und in keinem Fall quantitativ ausfällt, während Pyrophosphorsäure mit einem Ueberschuss der genannten Reagentien auch aus verdünnten Lösungen quantitativ abgeschieden wird. Der Grund für diese Eigentümlichkeit der Triphosphorsäure liegt in der Bildung von Doppelsalzen, die sich nach einiger Zeit in schön ausgebildeten Krystallen ausscheiden."

Nach genaueren Untersuchungen, welche ich im experimentellen Teile bringen werde, kam ich zu dem Resultat, dass die Ausführungen von Schwarz nur zum Teil zutreffend sind, indem ich in allen Fällen einen bleibenden Niederschlag bekam, wenn eine gewisse Sättigungsphase zwischen Triphosphatlösung und Metallsalz erreicht war. Dieser amorphe Niederschlag löste sich in einigen Fällen — so beim Cobalt, Nickel und Aluminium — sowohl im überschüssigen Triphosphat, wie auch in der angewandten Metallsalzlösung, was von Schwarz wohl bei seinen Arbeiten übersehen wurde.

Ausserdem kann ein Vergleich der Erscheinungen beim Triphosphat mit den beim reinen Pyrophosphat beobachteten nur bedingten Wert für die Charakterisirung des ersteren haben, da die bei einer eventuellen Zersetzung gleichzeitig mit auftretende Metaphosphorsäure die Erscheinungen erheblich modificirt. Ich komme im experimentellen Teile noch auf diesen Punkt zurück.

Als eine weitere Eigentümlichkeit wird von Schwarz einer merkwürdigen Umsetzung des Triphosphates mit Bleisalzen Erwähnung gethan, nämlich seines Zerfalls in Tetraphosphat. Die von ihm ausgeführten Analysen der Bleiverbindung lauten auf Bleitetraphosphat, welches übrigens auch schon von Lüdert[1] als Umsetzungsprodukt, gelegentlich der Darstellung hexametaphosphorsaurer Salze, beschrieben wird.

Vergegenwärtigt man sich einmal diesen Prozess, so

[1] Lüdert, Inaug.-Diss. Berlin 1893. S. 23.

wird man finden, dass eine solche Zersetzung des Triphosphates eine Abspaltung von Pyrophosphat bedingt, gemäss der Gleichung:

$2 Na_5 P_3 O_{10} = Na_4 P_2 O_7 + Na_6 P_4 O_{13}$ Tetraphosphors. Natrium eine Thatsache, welche ein auf Bleitetraphosphat lautendes Resultat, bei Totalfällung von triphosphorsaurem Natrium mit Blei, zur theoretischen Unmöglichkeit macht.

Das pyrophosphorsaure Blei ist unlöslich, und wenn obiger Zerfall in Erscheinung tritt, so lautet doch die Analyse, wenn das Bleitetraphosphat unlöslich ist, eher auf Triphosphat. Nimmt man aber an, dass das tetraphosphorsaure Blei zum Teil löslich in Wasser ist, oder, wie dieses thatsächlich der Fall ist, mit dem metaphosphorsauren Blei, wenn man einen Zerfall nach dieser Richtung gelten lässt, so führt ein solcher Mangel an Bleimetaphosphat in dem Gemische in beiden Fällen das Resultat zum Pyrophosphat über, wie dies auch meine Analysen zeigten.

Jedenfalls ist eine totale Zersetzung des Triphosphates zu verzeichnen, wie ich diese in etwas modifizirter Form auch bei einigen anderen Metallen: dem Cu und Ag zu beobachten Gelegenheit hatte.

Diese Abweichung, sowie die leichte Zersetzlichkeit des Natriumsalzes in wässriger Lösung, führte zur Diskussion der Frage, ob in dem triphosphorsauren Natrium ein chemisches Individuum oder nicht vielleicht ein Doppelsalz von Natriumpyro- und Metaphosphat zu suchen sei.

Wesentlich unterstützt wurde diese Annahme dadurch, dass ich gelegentlich meiner Untersuchungen das Cobalt-, Nickel- und in gewissem Masse auch das Mangansalz rein synthetisch aus den Lösungen der Componenten Pyro-, Metaphosphat und Metalllösung ohne Anwendung von Wärme erhielt.

Fasst man diese Erörterungen mit den von Schwarz angegebenen Unterscheidungsmerkmalen zusammen, so sieht man, dass kein ausreichender Beweis für die Existenz der Triphosphorsäure erbracht war. Denn wenn

Verbindungen, wie das Cobalttrinatriumtriphosphat ohne Steigerung der Temperatur aus neutralen und wenig gegen einander reaktionsfähigen Körpern entstehen, so wird man geneigt sein, das Produkt eher für ein Doppelsalz als für eine chemische Verbindung zu halten. Ebenfalls gegen die chemische Individualität der Triphosphorsäure sprach der Umstand, dass das Natriumsalz, welches doch viel basischer als alle anderen Derivate, und demzufolge auch beständiger sein sollte, gerade das Gegenteil zeigte, während Kobalt- und andere krystallisirte Salze durch konstanten Wassergehalt und Luftbeständigkeit hervortraten.

Es standen demnach, um es noch einmal kurz zusammenzufassen, folgende Thatsachen der Annahme, dass in den Salzen Triphosphate vorlägen, entgegen:

1. Das Natriumtriphosphat ist unbeständig und zeigt nur in einer, durch seine Zersetzung mit Metaphosphat angereicherten Lösung einige Beständigkeit.

2. Die Cobalt-, Nickel-, Mangan-, Zinksalze sind viel fester als das Natriumsalz und lassen sich aus den kombinirten Lösungen der einzelnen Metalle erhalten.

3. Gewisse Doppelsalze zeigen eine nicht normale Zusammensetzung, sondern lassen auf die Anwesenheit von Pyrophosphat schliessen.

Für die Existenz dieser Säure ist vorzubringen:

1. Dass das Natriumsalz $Na_5P_3O_{10} + 8\,aq$ nicht aus den Componenten in wässriger Lösung entsteht.

2. Der Umstand, dass Triarsenide und Triantimonide existiren, welche ein analoges Verhalten um so mehr wahrscheinlich machen, als der Phosphor schon einen wesentlichen mehr metalloiden Charakter, und damit auch grössere Fähigkeit, Säuren zu bilden besitzt, als die ihm nahestehenden Elemente Antimon und Arsen, welche sich durch Sulfatbildung schon an die Metalle anschliessen.

Von diesen theoretischen Betrachtungen ausgehend, suchte ich nach prägnanten Unterscheidungsmerkmalen

zwischen der Triphosphorsäure und den Componenten Pyro- und Metaphosphorsäure. In der That fand ich solche im Laufe meiner Untersuchungen, so dass ich die Existenz der Triphosphorsäure ausser Zweifel gestellt zu haben hoffe.

Erwägt man, dass mit diesem Resultate die unter 1, 2, 3 angeführten Gründe zu vergleichen sind, so kommt man zu folgender Erklärung und Charakterisirung der Triphosphorsäure:

Dieselbe stellt eine unbeständige Säure dar, welche etwa die Acidität der Pyrophosphorsäure besitzt, da das vollständig gesättigte Natriumsalz $Na_5P_3O_{10}+8aq$ alkalische Reaktion zeigt, ähnlich dem pyrophosphorsauren Natrium.

Die Unbeständigkeit der Triphosphorsäure ist daraus zu ersehen, dass sie das Bestreben zeigt, in Pyro- und Metaphosphorsäure zu zerfallen. Diese Eigenschaft erstreckt sich sogar auf ihre Verbindungen. Deshalb scheint die Reihe dieser Polyphosphorsäuren mit dem Tetraphosphat, welches ebenfalls leicht zersetzlich ist, experimentell geschlossen zu sein, da man wohl annehmen kann, dass bei weiterer Komplikation der Verbindung eine Tendenz zum Zerfall noch gesteigert wird.

Was die Zersetzungserscheinung mit gewissen Schwermetallen anbelangt, so ist dieselbe vielleicht durch den saureren Charakter derselben hervorgerufen. Diese Annahme wird auch in der That von dem gesammelten Material bestätigt; denn vom Mg bis zum Cu etwa existiren Triphosphate, von da ab — so beim Pb, Ag, welche stark saure Salze bilden, — ist ein Zerfall in Pyrophosphate zu verzeichnen.

Die Festigkeit der Kobalt-, Nickel- etc. Salze beruht vielleicht darauf, dass ihre Schwerlöslichkeit zur Erhöhung der Beständigkeit wesentlich beiträgt.

Ich konnte auch in diesem Falle, an der Hand des experimentellen Materials, mit der zunehmenden Löslichkeit eine Abnahme der Beständigkeit feststellen.

Experimenteller Teil.

Triphosphorsaures Natrium.

Darstellung.

Nach der Vorschrift von Schwarz stellte ich das triphosphorsaure Natrium, welches das Ausgangsmaterial zu vorliegender Arbeit bildete, durch Zusammenschmelzen von Meta- und Pyrophosphat im Verhältnis 100 Pyro-, entwässert auf 50—55 Metaphosphat dar.

Das käufliche Phosphorsalz $NH_4HNaPO_4 + 4aq$ ist zur Gewinnung des metaphosphorsauren Natriums nicht direkt zu verwenden, da eine geringe Menge Staub in Verbindung mit dem fast stets vorhandenen Ueberschuss an Phosphorsäure wegen der Bildung von Phosphorplatin beim Schmelzen den Tiegel korrodirt. Ich verwandte ein umkrystallisirtes Salz oder vorteilhaft auch saures Pyrophosphat.

Die Triphosphatschmelze muss längere Zeit, ca. 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde, auf Hellrotglut gehalten werden, sonst zerfällt der, anfangs schön krystallinische Regulus, nach dem Erkalten mit lautem Knalle in ein feines Pulver. Dieses erwärmt sich beim Lösen in Wasser und die Ausbeute an Triphosphat fällt in Folge der Erhitzung, vielleicht aber auch wegen eines molekularen Zerfalles, erheblich niedriger aus.

Im Allgemeinen fand ich, dass sich mehr als 100 g Schmelze, selbst mit einem guten Gebläse, nicht auf einmal bewältigen lassen.

In der Folge verwandte ich auch zur Darstellung der Schmelze direkt krystallisirtes Pyrophosphat und ein reines Phosphorsalz im Verhältnisse 111,8 Pyrophosphat + 73,1 Phosphorsalz. Das Resultat ist genau dasselbe, nur der Weg einfacher, indem man sich verschiedene Manipulationen, wie das Pulverisieren des Metaphosphates, erspart.

Die erhaltenen vierseitigen Blättchen zeigten die Zusammensetzung:

$$Na_5P_3O_{10} + 8\,aq.$$

wie ich durch Gewichtsanalyse und später acidimetrisch feststellte. Letztere Bestimmungsmethode gründet sich auf den Zerfall des Natronsalzes durch Säuren in Pyro- und Metaphosphat nach der Gleichung:

$$Na_5P_3O_{10} = Na_4P_2O_7 + NaPO_3.$$

Ersteres wird nach der Gleichung:

$$Na_4P_2O_7 + H_2SO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + Na_2SO_4$$

mit Methylorange als Indikator durch Schwefelsäure titrirt.

Ich versuchte nun das Triphosphat erster Abscheidung umzukrystallisiren, erhielt jedoch kein reineres Präparat, sondern ein Zerfall in Pyro- und Metaphosphat machte sich bemerkbar und zwar so lange, bis die Mutterlauge wieder Sirupskonsistenz angenommen, bezw. bis wieder überschüssiges Metaphosphat vorhanden war. Um ein chemisch reines Präparat zu bekommen, schlug ich mit Erfolg folgenden Weg ein: Die zu einem dicken Brei erstarrte Mutterlauge der Schmelze, welche viel überschüssiges Metaphosphat enthält, wird mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlemmt und auf ein gut wirkendes Saugfilter, oder besser auf porösen Thon gebracht.

Es resultirte nach diesem Verfahren ein feines Pulver, welches aus vierseitig rechtwinkligen Blättchen besteht

und den Vorzug besitzt, völlig frei von Metaphosphorsäure zu sein. Wie diese Eigenschaft sich bei der Abscheidungsform der Salze — so des Kobalt und Nickels — äusserte, darauf komme ich bei Besprechung des Co-Salzes zurück.

Zersetzungserscheinungen des triphosphorsauren Natriums.

Das triphosphorsaure Natrium zersetzt sich bei Einwirkung von Hitze, Säuren und Basen. In den ersten beiden Fällen konnte ich den, schon von Schwarz angegebenen Zerfall in Pyro- und Metaphosphat bestätigen, nicht hingegen die Umsetzung des Triphosphates mit Ammoniak, bei welcher Orthophosphat entstehen soll. Eine Probe Triphosphatlösung mit NH_3 vom sp. Gew. 0,91 im Ueberschuss versetzt, ergab eine weisse Emulsion, welche nach der Entmischung ein am Boden des Gefässes lagerndes Oel absetzt. Dieses bestand aus einer konzentrirten Lösung von Metaphosphat. Letzteres für sich in gleicher Weise mit NH_3 behandelt, gewährt genau denselben Anblick. Selbst nach dem Kochen konnte ich kein Orthophosphat nachweisen.

Untersucht man einmal theoretisch, in welcher Weise aus Triphosphat Orthophosphat zu erhalten ist, so bieten sich zwei Möglichkeiten, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden.

$$\text{I.}\quad Na_5P_3O_{10} = Na_3PO_4 + 2\,NaPO_3.$$

$$\text{II.}\quad Na_5P_3O_{10} + 2\,H_2O + 2\,NH_3 = Na_3PO_4 + 2\,NaNH_4HPO_4.$$

Beide Gleichungen zeigen im Prinzipe denselben Zerfall, bei der zweiten ist nur eine Anlagerung von Wasser und Amoniak angenommen. Beide werden unwahrscheinlich, wenn man die Neigung der Triphosphorsäure, in Pyro- und Metaphosphat zu zerfallen, in Rechnung zieht, ferner die Thatsache, dass Pyro- sowohl wie Metaphosphat, für sich mit NH_3 behandelt, keine Umwandlung in die Orthosäure erleiden.

Die Möglichkeit, dass bei noch grösserer Konzentration des Ammoniaks eine Einwirkung nach obiger Richtung hin vor sich geht, ist nicht ausgeschlossen. Jedenfalls wäre dann das Auftreten von Orthophosphorsäure als eine sekundäre Bildung aus Pyro- und Metaphosphat anzusehen.

Kobalt-, Nickel-, Zn-Salze der Triphosphorsäure.

Von bereits dargestellten Verbindungen der Triphosphorsäure untersuchte ich das Kobalt- und Zinksalz: $CoNa_3P_3O_{10} + 12\,aq$, $Zn_2NaP_3O_{10} + 9^1/_2\,aq$. In beiden Fällen deckten sich die Analysenresultate, welche ich erhielt, mit den bereits von Schwarz bekannt gegebenen. Nur hinsichtlich der Abscheidungsform war beim Kobalt eine merkwürdige Differenz zu verzeichnen, welche jedoch an der chemischen Zusammensetzung nichts ändert.

Während Schwarz das Kobalt- und Nickelsalz als erbsengrosse Konglomerate nach einigen Tagen erhielt, bekam ich schon nach wenigen Minuten eine flockige, aus feinen homogenen Prismen bestehende Abscheidung, welche im Laufe eines Vormittages vollständig erfolgte, so dass, entsprechend der Schwerlöslichkeit des Salzes, die Mutterlauge kaum noch rötlich gefärbt erschien.

Zufällig gelang es mir, als ich ein etwas metaphosphorsaures Natrium enthaltendes Präparat zur Darstellung der Nickelverbindung verwandte, die von Schwarz beschriebene Form zu erhalten. Die Abscheidung nahm zwei Tage in Anspruch, die Mutterlauge blieb ziemlich stark gefärbt, und das Triphosphat vertrug unter diesen Bedingungen einen, das theoretische Mass ziemlich überschreitenden Ueberschuss an $NiSO_4$, ohne dass eine amorphe Fällung aufgetreten wäre. Diesem Umstande ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, dass das Ausbleiben eines Niederschlages bei Metallüberschuss behauptet wurde.

Die amorphe Ausscheidung, welche bei Verwendung eines reinen Triphosphates und überschüssigen Co resp. $NiSO_4$ entstand, konnte nicht analysirt werden, da dieselbe

von dem gleichzeitig mit auftretenden $CoNa_3P_3O_{10} + 12\,aq$ nicht zu isoliren war.

Ganz analoge Erscheinungen bietet das Zink. Im Allgemeinen dürften sich alle Triphosphate in einen der folgenden drei Typen unterordnen lassen:

I. $R_5(P_3O_{10})_2$
II. $R_2NaP_3O_{10}$
III. $RNa_3P_3O_{10}$
(R = zweiwertiges Metall).

Zu sämtlichen 3 Gruppen sind Repräsentanten gestellt, und zwar bemerkt man, dass die Krystallisationsfähigkeit von I. nach III. hin zunimmt.

Die armorphen Salze von I. dürften zum Teil Gemische von Pyro- und Metaphosphat darstellen, weswegen, werden die späteren Untersuchungen zeigen.

Während zum Typus II nur das Zink und vielleicht auch ein Mangansalz zu stellen sind, bietet die Verbindungsform III. mehrere, zum Teil sehr gut krystallisirte Glieder.

Ferrotrinatriumtriphosphat

$FeNa_3P_3O_{10} + 11^1/_2\,aq.$

Dieses Salz entsteht, wenn man eine Eisenoxidulsulfatlösung mit Natriumtriphosphat vermischt, bis ein schwacher weissgrauer Niederschlag entsteht. Dieser wird schnell abfiltrirt und nimmt bei der Berührung mit Luft einen blauen Ton an, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Eisenoxiduloxyd-Phosphat. Auf 1 g krystallisirtes $FeSO_4$ kommt 1,9 g Natriumtriphosphat. Aus der, durch fortschreitende Oxydation braun werdenden Lösung, scheidet sich ein weisses flockiges Produkt ab, welches unter dem Mikroskope als aus sehr feinen, homogenen Nadeln bestehend erschien und auf Thon gestrichen seideglänzende, bei Luftabschluss schneeweiss bleibende Massen bildet.

Dieses Salz, welches in trockenem Zustande fast ebenso beständig ist, wie Mohrs Salz, verändert sich,

wenn feucht oder in Wasser suspendirt, sehr rasch durch Sauerstoffaufnahme. Man muss deshalb schnell arbeiten und namentlich das Endprodukt gut von der Mutterlauge befreien, am besten auf Thon in Wasserstoffatmosphäre.

Von Wasser wird das Salz in geringem Masse aufgenommen; deshalb oxydirt sich in einer zu dünnen Lösung alles Triphosphat vor dem Auskrystallisiren zu einer braunen, beim Abdunsten syrupös werdenden Masse, welche wahrscheinlich ein oxydisches, basisches Salz darstellt. Dasselbe konnte nicht rein erhalten werden.

In Salpetersäure löst sich das Eisensalz zunächst klar auf, erstarrt aber, wenn die Lösung konzentrirt genug, beim Anwärmen derselben, unter explosionsartiger Entwickelung von Stickoxyd, zu einer Gallerte, welche von Salpetersäure, selbst beim Kochen, nicht gelöst wird und aus Ferripyrophosphat besteht.

Beim Entwässern des Salzes, welches erst beim Erhitzen zum Schmelzen vollständig erfolgt, scheidet sich FeO ab, welches von Säuren nicht aufgelöst wird. Zur Wasserbestimmung wurden deshalb besondere Proben genommen. Ebenso wurde Fe getrennt durch Titration bestimmt. P_2O_5 wurde als Orthophosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt oder auch massanalytisch nach einer Methode von Emmerton[1], welche, was geringen Materialverbrauch und Genauigkeit anbelangt, die denkbar günstigsten Resultate liefert. Das derselben zu Grunde liegende Prinzip ist kurz folgendes:

Der gelbe Molybdatniederschlag $(NH_4)_3PO_4\,12\,MoO_3$ wird mit Schwefelsäure und Zink reduzirt nach der Gleichung:

$$\underbrace{(NH_4)_3PO_4\,12\,MoO_3}_{\text{gelb.}} + 17\,H_2SO_4 + 17\,Zn = (NH_4)_3PO_4 + 17\,H_2O + 17\,ZnSO_4 + \underbrace{Mo_{12}O_{19}}_{\text{olivgrüne Lösung.}}$$

[1] The chemical Analysis of iron by Andrew Alexander Blair.

Letzteres, ein empirisch ermitteltes, aber konstant auftretendes Gemisch von Oxyden, färbt die Lösung tief olivgrün und wird durch Kaliumpermanganat bis zum völligen Verschwinden der Farbe zurücktitriert zu MoO_3. Den Indikator bildet die Titerflüssigkeit; der Prozess ist folgender:

$$5\,Mo_{12}O_{19} + 34\,KMnO_4 + 51\,H_2SO_4 = 60\,MoO_3 + 17\,K_2SO_4 + 34\,MnSO_4 + 51\,H_2O.$$

Eine geeignete Titerflüssigkeit stellt man sich dar durch Lösen von 15,135 g $KMnO_4$ in 1 Ltr. Wasser. 1 ccm indiziert 0,001 g P_2O_5. Im Folgenden seien die Resultate der Analysen zusammengestellt.

I. H_2O-Bestimmungen:

1. 0,4189 g ergaben Glühverlust 0,1445 g = 34,49 % H_2O
2. 0,4557 „ „ „ 0,1605 „ = 35,22 „ „
3. 0,4275 „ „ „ 0,1510 „ = 35,32 „ „

II. FeO-Bestimmungen:

(Titer der Chamäleonlösung 0,005027 FeO = 1 cc)

1. 0,5969 g verbrauchten 14,0 ccm = 0,07038 g FeO = 11,8 % FeO
2. 0,4043 „ „ 9,6 „ = 0,04826 „ „ = 11,89 „ „
3. 0,6008 „ „ 14,2 „ = 0,07138 „ „ = 11,93 „ „
4. 0,3415 „ „ 8,0 „ = 0,04022 „ „ = 11,77 „ „
5. 0,2975 „ „ 7,1 „ = 0,03569 „ „ = 11,99 „ „
5. 0,4502 „ „ 10,6 „ = 0,05329 „ „ = 11,83 „ „

Probe in Wasserstoffatmosphäre getrocknet:

7. 0,3417 g verbrauchten 8,3 ccm = 0,0417 g FeO = 12,2 % FeO

III. P_2O_5-Bestimmungen:

1. 0,2975 g ergaben 0,1716 g $Mg_2P_2O_7$ = 36,78 % P_2O_5
2. 0,4504 „ „ 0,2587 „ „ = 36,63 „ „
3. nach Emmerton: (Titer des Kaliumpermanganats 1 ccm = 0,001 g P_2O_5)

0,2714 g verbrauchten 99,0 ccm = 36,47 % P_2O_5.

IV. Na_2O-Bestimmung:

1. 0,5871 g lieferten 0,2107 g Na_2SO_4 = 15,67 % Na_2O.

Theoretisch stellt sich die Zusammensetzung des Eisensalzes auf $FeNa_3P_3O_{10} + 11^1/_2 aq$ berechnet zu:

$FeO = 12{,}32\ \%$ $Na_2O = 15{,}72\ \%$ $P_2O_5 = 36{,}53\ \%$
$H_2O = 35{,}43\ \%$.

Von dem Eisenoxidulsalze wandte ich mich dem Oxydsalze zu und versuchte ein hierher gehöriges Produkt abzuscheiden, jedoch ohne Erfolg. Stets bekam ich beim Einengen der Lösung des amorphen Niederschlages im Überschuss von Triphosphat eine durchscheinende Gallerte, welche sich in Wasser zum Teil löste und infolgedessen nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Wie es scheint, ist die reine Eisenoxydverbindung des Triphosphates in Wasser sehr leicht löslich und unterliegt demnach ebenso leicht einer Zersetzung wie das Natriumsalz.

Zur Darstellung verwandte ich Eisenammoniakalaun $(NH_4)_2SO_4Fe_2(SO_4)_3 + 24\,aq$, und zwar verlangten, wie spätere Versuche, deren Resultate ich schon hier hervorheben möchte, zeigten, 5 g Triphosphat 45.5 ccm einer 10 % Lösung von krystallisirtem Eisenalaun bis zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlages.

Zieht man aus diesem Versuche das Fazit und versucht auf den etwaigen Verlauf der Reaktion zu schliessen, so kann man mit grosser Annäherung an die Theorie, welche in nachstehendem Falle 45.86 ccm einer solchen Eisenlösung verlangen würde, folgende Gleichung aufstellen:

$$\underbrace{(NH_4)_2SO_4Fe_2(SO_4)_3 + 24\,aq}_{\text{Eisenammoniakalaun}} + 2Na_5P_3O_{10} = Na_4Fe_2P_6O_{20} + (NH_4)_2SO_4 + 3Na_2SO_4.$$

Beim Versetzen der in dieser Weise gesättigten, hellgelben Lösung mit Salpetersäure scheidet sich beim Erwärmen, langsam aber auch schon in der Kälte, unlösliches Ferripyrophosphat ab.

Magnesiumtrinatriumtriphosphat

$$Mg\,Na_3\,P_3\,O_{10} + 13\,aq.$$

Dieses Doppelsalz resultirt, wenn man zu einer Triphosphatlösung eine Auflösung von Chlormagnesium hinzufügt, bis ein geringer bleibender Niederschlag entstanden.

Letzterer wird schnell durch Zusatz von etwas Triphosphat vertrieben, da sehr bald die Abscheidung obiger Verbindung beginnt und man nicht Zeit hat, den Niederschlag von der Lösung zu trennen. Das Salz sondert sich für das unbewaffnete Auge in amorpher flockiger Form ab. Unter dem Mikroskope erkennt man jedoch äusserst feine Nadeln, welche mit denen des Ferrotrinatriumtriphosphates isomorph zu sein scheinen.

An der Luft ist die Verbindung nicht beständig, sie verliert Krystallwasser, zum Teil auch schon in verschlossener Flasche. In frischem Zustande ist die Farbe glänzend schneeweiss; ein atlasartiger Schimmer, welcher nadelförmige Abscheidungen zu begleiten pflegt, ist wegen der Feinheit der Kryställchen nicht zu erkennen. Beim Erhitzen bläht sich das Salz boraxähnlich auf und schmilzt bei Rotglut zu einem klaren, leicht in Säuren löslichen Glase.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge Salz geschmolzen, die Lösung des Geschmolzenen, nach Überführung der Phosphorsäure in die Orthoform tropfenweise mit Ammoniak versetzt, ein Teil der Phosphorsäure mit dem Magnesium abgeschieden und der Rest derselben mit dem Natrium in üblicher Weise bestimmt.

Die theoretische Zusammensetzung des Salzes, auf $Mg\,Na_3\,P_3\,O_{10} + 13\,aq$ berechnet, giebt folgende Werte:

$$Mg\,O = 6{,}96\ \%$$
$$Na_2\,O = 16{,}04\ \%$$
$$P_2\,O_5 = 36{,}70\ \%$$
$$H_2\,O = 40{,}30\ \%$$

Experimentell erhielt ich:

I. 1.0000 g ergaben Glühverlust 0,3980 g = 39,80 % H_2O

„ „ 0.2075 g $Mg_2P_2O_7$ = 13,43 % P_2O_5 + 7,32 % MgO

Rest der P_2O_5 0,3723 g $Mg_2P_2O_7$ = 23,74 % P_2O_5

Sa. = 37,14 % P_2O_5

II. 1,0000 g ergaben Glühverlust 0,3994 g = 3994 % H_2O. Mg wurde nicht bestimmt, dagegen die Gesammtphosphorsäure in aliquoten Teilen zu 0,2 gr kryst. Mg-Salz titrirt (Titer 1 ccm = 0,000968 g P_2O_5).

1. 0,2 verbrauchten 75,9 ccm = 0,07347 g P_2O_5 = 36.73 % P_2O_5
2. 0,2 „ 75,6 „ = 0,07318 „ „ = 36,59 „ „
3. 0,2 „ 76,0 „ = 0,07376 „ „ = 36,88 „ „
4. 0,2 „ 75,8 „ = 0,07337 „ „ = 36,69 „ „

Mangantrinatriumtriphosphat

$MnNa_3P_3O_{10} + 12\,aq.$

Beim Vereinigen einer Mangansulfatlösung mit Triphosphat entsteht anfangs ein rötlicher Niederschlag, welcher sich im überschüssigen Natriumsalz zu einer rosagefärbten Flüssigkeit löst. Auf 1 g Natriumsalz kommt etwa 0,37 g kryst. Mangansulfat.

Nach ca. 5—10 Minuten beginnt die Abscheidung, welche nach einer Stunde beendet ist. Unter dem Mikroskope zeigt dieselbe feine Prismen mit rechtwinkliger Begrenzung.

Das Präparat wurde auf Thon gestrichen und bildete nach dem Trocknen ein schneeweisses, wolliges Konglomerat von Krystallen. In Wasser ist dieses Doppelsalz in geringem Masse löslich; die wässrige beständige Lösung setzt nach langsamem Abdunsten Krystalle von makroskopischer Ausbildung ab.

Beim Entwässern bläht sich das Salz stark auf, verliert erst bei Rotglut alles Krystallwasser und schmilzt schliesslich zu einem farblosen Glase. Letzteres giebt erst nach langem Erhitzen, beim Abkühlen durch schwache Violettfärbung die Anwesenheit des Mangans zu erkennen.

Das geschmolzene Salz ist in Schwefelsäure leicht löslich.

Die Phosphorsäure wurde mit Molybdän als Orthosäure ausgefällt und aus dem Filtrat das Mn als Sulfid mit überschüssigem Schwefelammonium abgeschieden.

Ein Versuch, die Phosphorsäure durch Eisen abzuscheiden und nachher die anderen Bestandteile zu fällen, zeigte, dass eine solche Trennungsmethode nicht quantitativ ist. In dem als Sulfid ausgefällten Mangan war stets, namentlich wenn eine grössere Menge desselben vorlag, eine Spur Phosphorsäure zu finden. Diese Eigenschaft äusserte sich in der Weise, dass selbst nach langem Kochen keine Grünfärbung des Schwefelmangans eintrat.

Theoretisch verlangt die Formel $MnNa_3P_3O_{10} + 12$ aq.

$MnO = 11{,}97$ %
$Na_2O = 15{,}71$ „
$P_2O_5 = 35{,}91$ „
$H_2O = 36{,}41$ „

Die Analysen ergaben:

I. 0,6984 g, Verlust beim Glühen 0,2555 = 36,58 % H_2O
0,1011 g MnS = 0,0825 g MnO = 11,81 % MnO
0,3871 g $Mg_2P_2O_7$ = 35,35 % P_2O_5

II. 0,6570 g, Verlust beim Glühen 0,2377 = 36,49 % H_2O
0,0942 g MnS = 0,0768 g MnO = 11,69 % MnO
0,3732 g $Mg_2P_2O_7$ = 36,22 % P_2O_5

In der folgenden Analyse wurde Eisen zur Abscheidung der Phosphorsäure angewandt; das gefundene MnO entspricht zufällig ziemlich genau der Theorie, enthielt aber eine Spur P_2O_5.

III. 0,7221 g, Verlust beim Glühen 0,2631 g = 36,43 % H_2O
0,1051 g MnS = 0,0857 MnO = 11,87 % MnO
0,2560 g Na_2SO_4 = 0,1118 g Na_2O = 15,48 % Na_2O

IV. 0,2014 g titriert auf P_2O_5 verbrauchten
72,5 cbcm (1 cc = 0,000998 P_2O_5) = 35,92 % P_2O_5

Auch der amorphe Niederschlag, welcher bei Anwendung von überschüssigem Mangansulfat zu erhalten ist, wurde von mir untersucht, jedoch lässt sich das Resultat nicht in eine bestimmte Formel kleiden.

Ich fand einen Gehalt an Na_2O. Die Zusammensetzung lässt auf eine Verbindung des Typus II. also $Mn_2NaP_3O_{10}$ schliessen.

Trikupfernatriumpyrophosphat

$$Cu_3Na_2P_4O_{14} + 10\,aq = \left.\begin{matrix} Cu_2P_2O_7 \\ CuNa_2P_2O_7 \end{matrix}\right\} 10\,H_2O.$$

Behandelt man eine Lösung von triphosphorsaurem Natrium mit Kupfersulfat, bis sich ein bleibender Niederschlag einstellt, so trübt sich das Filtrat nach kurzer Zeit und scheidet nach ein paar Tagen ein krystallinisches Pulver ab. Dasselbe besitzt hellgrüne Farbe, welche bei längerem Aufbewahren allmählich fast in Weiss übergeht.

Nach dem Trocknen auf Thon bildet das Produkt ein sandiges Krystallmehl. In Wasser ist dasselbe absolut unlöslich. Beim Entwässern verändert es zu verschiedenen Malen die Farbe, es geht von blau durch grün zu gelbgrün über und sintert bei starkem Glühen nur etwas zusammen, ohne direkt zu schmelzen. Selbst nach starkem Erhitzen bleibt das Salz in HNO_3 und in HCl löslich.

Das Cu wurde elektrolytisch niedergeschlagen. P_2O_5 teils titrirt, teils wie gewöhnlich bestimmt.

Die theoretische Zusammensetzung von $Cu_3Na_2P_4O_{14}$ + 10 aq stellt sich auf:

$CuO = 31{,}14\,\%$
$Na_2O = 8{,}13\,\%$
$P_2O_5 = 37{,}18\,\%$
$H_2O = 23{,}55\,\%$

Gefunden wurde:

I. 1,0000 g Substanz. Glühverlust 0,2355 = 23,55 % H_2O
0,2517 g Cu = 0,3153 CuO = 31,53 % CuO
0,5830 g $Mg_2P_2O_7$ = 37,18 % P_2O_5.

II. 1,0000 g Substanz, Glühverlust 0,2262 = 22,62 % H_2O
0,2524 g Cu = 0,3162 Cu O = 31,62 % Cu O

Aliquote Teile des Filtrates zu 0,1 g auf P_2O_5 titrirt verbrauchten

0,1 g 38,5 cbcm $KMnO_4$-Lösung = 37,25 % P_2O_5
0,1 g 38,4 „ (tit. 1 ccm = 0,000968) = 37,16 % „
0,1 g 38,4 „ (tit. 1 ccm = 0,000968) = 37,17 % „

Wie aus der Zusammensetzung hervorgeht, ist bereits ein ähnliches Salz von Fleitmann und Henneberg erhalten worden, dasselbe unterscheidet sich jedoch vom obigen Präparate durch einen bedeutend geringeren Krystallwassergehalt.

Die Forscher gingen vom Pyrophosphat aus, in dem sie eine heisse kochende Lösung desselben mit Kupfersulfat bis zur Sättigung versetzten und das blaue Filtrat sich abkühlen liessen. Das auf diesem Wege dargestellte Doppelsalz wurde von ihnen mit der Formel $Na_2Cu_3P_4O_{14} + 3\frac{1}{2}$ aq belegt[1].

Da das von mir erhaltene Doppelsalz auf eine totale Zersetzung des Triphosphates schliessen liess und als Pyrophosphat nur die Anwesenheit des einen Zersetzungsproduktes $Na_4P_2O_7$ markirte, so suchte ich, von diesem ausgehend, ein identisches Produkt zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Es wurden bei der Ausführung dieses Versuches genau dieselben Bedingungen innegehalten, als wie beim Triphosphat, so überliess ich das blaue Filtrat ohne Anwendung von Wärme der freiwilligen Verdunstung. Statt des zu erwartenden Salzes ergab die Lösung, welche fast bis zur Trockene eingeengt werden musste, damit überhaupt etwas auskrystallisirte, ein Haufwerk von blauen Krystallen, welche in Wasser äusserst leicht löslich waren. Dieselben konnten demgemäss auch nicht von dem zugleich entstandenen Na_2SO_4 getrennt werden.

---

[1] Lieb. Ann. 65,388 sq.

Ein zusammen mit dem Cu-Salze auftretender, spärlicher Niederschlag besass andere Eigenschaften. Zum Zwecke der Untersuchung konnte selbst bei Anwendung grosser Mengen beider Reagentien eine ausreichende Quantität desselben nicht erhalten werden.

Da ich somit zu einem negativen Resultat gelangt war, so nahm ich an, dass vielleicht ein intermediäres, kupferärmeres Doppelsalz, bei der Verwendung von Triphosphat, an dem Entstehen des eingangs beschriebenen Salzes beteiligt sei und versuchte dadurch, dass ich weniger Kupfersulfat hinzufügte, als zum Eintreten obiger Erscheinung bedingt ist, ein Zwischenprodukt zu fassen. In der That setzt die so behandelte Triphosphatlösung nach einiger Zeit ein konstant zusammengesetztes Doppelsalz von der Formel $Cu\,Na_3\,P_3\,O_{10} + 12\,aq$ ab. Ueber die Eigenschaften etc. weiter unten. Nach diesem Resultate hätte man die Reaktionsgleichung:

$$2\,[Na_5\,P_3\,O_{10} + 8\,ag] + 3\,[Cu\,SO_4 + 5\,ag] = Na_2\,Cu_3\,P_4\,O_{14} + Na\,PO_3 + 3\,Na_2\,SO_4$$

in zwei Phasen zu zergliedern:

I. $Na_5\,P_3\,O_{10} + Cu\,SO_4 = Na_3\,Cu\,P_3\,O_{10} + Na_2\,SO_4$.

II. $2\,Na_3\,Cu\,P_3\,O_{10} + Cu\,SO_4 = Na_2\,Cu_3\,P_4\,O_{14} + 2\,Na\,PO_3 + Na_2\,SO_4$.

2 g krystallisirtes Triphosphat erforderten bis zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlages 14,9 cbcm einer Kupfersulphatlösung 1 : 10 (krystallis. Salz), während unter gleichen Bedingungen die Theorie 14.5 cbcm verlangt.

Vergleicht man mit diesen Doppelsalzen den von Schwarz bei Totalfällung erhaltenen amorphen Kupferniederschlag, welcher als Triphosphat hingestellt wurde, so wird man den Zweifel, dass hier ein einheitliches Salz vorliegt, nicht unterdrücken können. Wenn eine kupferärmere Verbindung, wie $Cu\,Na_3\,P_3\,O_{10}$, bei weiterer Zufuhr von Kupfer einen Zerfall des Triphosphates einleitet, so wird das kupferreichste Salz $Cu_5\,P_6\,O_{20}$, welches doch erst über Phase I und II als solches entstehen könnte, sicher zersezt sein.

Cupritrinatriumtriphosphat.

$CuNa_3P_3O_{10} + 12\,aq.$

Zur Darstellung vermischt man entsprechend der Theorie Lösungen von 1 g Triphosphat und 0,486 g $CuSO_4$ (beides auf kryst. Salz berechnet). Nach 1—2 Tagen setzen sich wohl ausgeprägte, dünne Prismen von oft 1 cm Länge aus der Lösung, welche nicht zu dünn sein darf, ab.

Das Salz ist nur in beschränktem Masse haltbar, nach circa 1—2 Monaten wird es unansehnlich, ballt sich zusammen und zerfliesst allmählich zu einer blaugrünen teigartigen Masse. Die Farbe des frisch dargestellten Salzes ist glänzend blaugrün. Die Löslichkeit in Wasser ist nicht sehr gross. Beim Entwässern schmilzt es zunächst im eignen Krystallwasser, bläht sich bei weiterem Trocknen stark auf und schmilzt bei Rotglut zu einem, in der Hitze gelben, beim Abkühlen blaugrün werdenden Glase, welches ähnlich wie bei den anderen Triphosphaten von Säuren leicht in Lösung gebracht wird. Die Untersuchung geschah genau wie bei der vorigen Verbindung und lieferte folgendes Resultat:

I. 1,0000 g — Glühverlust: 0,3563 g = 35,63 % H_2O
0,1067 g Cu = 0,1336 g CuO = 13,36 % CuO
0,5541 g $Mg_2P_2O_7$ = 35,44 % P_2O_5.

II. 1,0000 g — Glühverlust: 0,3562 = 35,62 % H_2O
0,1068 g Cu = 0,1337 g CuO = 13,37 % CuO
0,5535 g $Mg_2P_2O_7$ = 35,43 % P_2O_5.

III. 0,2 g auf P_2O_5 titrirt verbrauchten 73,1 cbcm
(1 ccm = 0,000968 g P_2O_5) = 35,41 % P_2O_5.

IV. 0,2 g do. verbrauchten 73,3 cbcm
= 35,48 % P_2O_5.

Theorie: ($CuNa_3P_3O_{10} + 12\,aq$)
H_2O = 35,97 %
CuO = 13,20 %
P_2O_5 = 35,48 %
Na_2O = 15,35 %.

Bleitriphosphat-Natriumpyrophosphat (?).

$$\left.\begin{matrix} = Pb_5\,P_6\,O_{20} \\ Na_4\,P_2\,O_7 \end{matrix}\right\} 10\,aq\ \ldots\ ?$$

Dieses sonderbare Doppelsalz entstand, indem zu einer Triphosphatlösung so lange eine keine freie Säure enthaltende Bleinitratlösung hineingegossen wurde, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfing. Derselbe wird durch ein paar Tropfen Triphosphatlösung entfernt, da er äusserst schlecht filtrirbar ist.

Aus dem Filtrat schiesst das Doppelsalz zu kleinen Wärzchen an. Die Krystallform ist undeutlich. Die Farbe schwach gelblich. Beim Entwässern schmilzt das Salz zu einem farblosen, durchsichtigen Glase, welches in Salpetersäure ziemlich leicht löslich ist. Zwecks Analyse wurde das Salz geschmolzen, die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure behandelt und die vom Blei getrennte Phosphorsäure titrirt.

0,7581 g verloren beim Glühen 0,0963 g = 9,15 % H_2O
„ g ergaben 0,5768 g $PbSO_4$ = 55,98 % PbO
0,37905 g verbrauchten 107.2 cbcm Kaliumpermanganat
(1 ccm = 0,001006 g P_2O_5) = 28,45 % P_2O_5
Na_2O aus der Differenz = 6,42 %.

Die Theorie erfordert für $Pb_5Na_4P_8O_{27} + 10\,aq$:

H_2O 9.06 %
PbO — 56,08 %
P_2O_5 28.10 %
Na_2O — 6,76 %.

Hinsichtlich der aufgelösten Formel oben möchte ich noch bemerken, dass dieselbe mit Vorbehalt aufgestellt ist. Vielleicht ist die Verteilung von Säuren und Basen noch etwas gleichmässiger, etwa wie folgende Formulirung zeigt:

$$\left.\begin{matrix} 2\,NaPb_2P_3O_{10} \\ Na_2PbP_2O_7 \end{matrix}\right\} 10\,aq.$$

Amorphes Bleisalz.

Bei der Anwendung von Bleiüberschuss bekam ich einen klebrigen Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, und zwar enthielt derselbe, wenn die angewandten Lösungen konzentrirt waren, stets Natrium, welches selbst bei längerem Auswaschen nicht zu entfernen war.

Im Allgemeinen fand ich, dass die Resultate sich einem hypothetischen Bleitriphosphat näherten, wenn die Lösungen längere Zeit auf einander einwirkten. Eine verdünnte Lösung jedoch, welche mitsammt dem Niederschlage schnell auf Thon ausgegossen wurde, ergab ein, etwas durch Metaphosphat verunreinigtes Bleipyrophosphat.

In dem Filtrate des Niederschlages, selbst wenn derselbe längere Zeit darin verweilt hatte, konnte in allen Fällen, neben dem überschüssigen Blei, auch noch Phosphorsäure nachgewiesen werden. Ausserdem lieferte eine gekochte und wieder abgekühlte Lösung von Triphosphat, welche also ein Gemisch von Pyro- und Metaphosphat im Verhältnis 1 : 1 darstellt, ein fast gleiches Resultat. Es scheint demnach keinem Zweifel zu unterliegen, dass bei Bleiüberschuss das gesammte Triphosphat zerstört wird, eine Thatsache, welche in dem oben beschriebenen Bleisalz, welches schon, obgleich noch natriumhaltig, eine Zersetzung der Triphosphorsäure erkennen lässt, eine Stütze findet.

Auch bei Verwendung von Bleiacetat erhielt ich ähnliche Resultate, in keinem Falle aber eine Spaltung zur Tetraphosphorsäure hin, wie dies von Schwarz behauptet wurde.

Silbersalze der Triphosphorsäure, Trisilbernatriumpyrophosphat.

$$2\,[Ag_3\,Na\,P_2\,O_7] + {}^1/_2\,(?)\,ag.$$

Ein dem Blei in mancher Hinsicht ähnliches Verhalten bot das Silber, nur mit dem Unterschiede, dass das natriumhaltige Salz, welches aus einer konzentrirten Triphosphatlösung, bei tropfenweisem Einführen einer verdünnten Lösung

von salpetersaurem Silber, entsteht, ein komplizirteres Pyrophosphat darstellt.

Ein bestimmtes Individuum konnte nicht erhalten werden, selbst wenn ein grosser Ueberschuss von Natriumsalz in Anwendung kam, da zugleich entstehende geringe Mengen pyro- und metaphosphorsauren Silbers die Resultate modifizirten.

Eine an einer Probe Triphosphat vorgenommene Partialfällung ergab als erste Probe ein etwas natronhaltiges Pyrophosphat; zum Schlusse aber, wenn die Fällung vervollständigt wurde, kam ein ziemlich reines Metaphosphat zur Abscheidung.

Nachdem ich auf diesem Wege keinen hinreichenden Aufschluss über die entstehenden Doppelsalze gewinnen konnte, versuchte ich, vom reinen Pyrophosphat ausgehend, ein hierher gehöriges Produkt zu isolieren.

Wie aus den Reaktionen des Silbers hervorging, war in diesem Falle ein völlig analoges Verhalten von Triphosphat und Pyrophosphat vorauszusetzen.

Der Versuch glückte besser. Eine kaltgesättigte Lösung von 20 g kryst. Natriumpyrophosphat wurde mit 50 cbcm einer 2 % Silbernitratlösung versetzt, allmählich unter stetem Schütteln und im Dunkeln, da ein Vorversuch zeigte, dass das entstehende Salz lichtempfindlich war.

Schon bei aufmerksamem Betrachten der Fällung, welche direkt nach den ersten Tropfen Silberlösung beginnt, gewann man den Eindruck, dass etwas anderes zur Abscheidung gelange als pyrophosphorsaures Silber.

Während dieses käsig, ähnlich dem Chlorsilber, ausfällt, entstand hier eine Trübung, welche beim Bewegen der Flüssigkeit seideglänzende Schlieren zeigte. Das durch Auswaschen gereinigte, am Boden des Gefässes lagernde, sehr feine weisse Krystallmehl wurde auf Thon getrocknet. Beim Entwässern verliert es wechselnde Mengen von H_2O, so dass dieses als unwesentlich wohl nicht zur Formel hinzuzuziehen ist.

Bei starkem Erhitzen schmilzt das Doppelsalz zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten citronengelb und krystallinisch erstarrt. Es hat sich also Orthophosphat gebildet und dieses Verhalten wird sofort erklärlich, wenn man die Formel des Salzes betrachtet.

0,5493 g Substanz ergaben Glühverlust 0,0066 g = 1,20 % H_2O
0,4455 g $AgCl$ = 0,3601 g Ag_2O = 65,55 % Ag_2O
0,27465 g verbrauchten 73,9 cbcm
$KMnO_4$ (1 ccm = 0.001006 g P_2O_5) = 0,07434 g P_2O_5 = 27,07 %
Na_2O als Differenz = 6,17 %.

Die Molekularverhältniszahlen ergaben:

$$Ag_2O : Na_2O : P_2O_5 : H_2O = 0{,}283 : 0{,}099 : 0{,}191 : 0{,}07$$
$$= 3 : 1 : 2 : 0{,}8.$$

Hiernach berechnet sich die Formel auf

$Ag_3NaP_2O_7 + \frac{1}{2}(?)ag$: also einem Analogon zum Kupfer.

Der Zerfall beim Schmelzen lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\underset{\text{weiss}}{Ag_3NaP_2O_7} \quad \underset{\text{gelb.}}{Ag_3PO_4} + NaPO_3$$

Mit grosser Wahrscheinlichkeit tritt dasselbe Salz auch beim Arbeiten mit Triphosphat in mehr oder weniger reiner Form auf.

Einige Unterschiede zwischen der Triphosphorsäure und einem gleich zusammengesetzten Gemische aus Pyro- und Metaphosphat.

Die amorphen Salze der Triphosphorsäure, welche kein Kriterium für den Charakter einer chemischen Verbindung in sich bergen, ebenso wie die krystallisirten Triphosphate, welche als Doppelsalze von Pyro- und Metaphosphorsäure auf Grund der aus den kombinirten Lösungen erhaltenen Co-, Ni-, Zn- und (Mn)-Salze gedeutet werden können, boten nicht viel, was sich zu einem Existenzbeweise der Triphosphorsäure verwenden liess.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um der Erkenntnis der Triphosphorsäure näher zu rücken.

Da einige Metalle in einem Überschuss von Triphosphat unter Doppelsalzbildung löslich sind und nach einem gewissen Sättigungsverhältnis mit der Natriumsalzlösung einen bleibenden Niederschlag absetzen, so war hierin ein bequemes Mittel an die Hand gegeben, das Verhalten des Triphosphates mit dem eines gleich zusammengesetzten Gemenges $NaPO_3$ und $Na_4P_2O_7$ zu vergleichen. Zu diesem Zwecke löste ich eine bestimmte Menge (50 g) Triphosphat in 500 cbcm H_2O auf und titrirte mit Metallsalzlösungen (1 : 10)

a. 10 cbcm = 1 g einer solchen Lösung unverändert,

b. 10 cbcm, nachdem durch Kochen und Ersetzen des verdampfenden Wassers aus der Triphosphatlösung eine solche von Pyro- und Metaphosphat im Verhältnis 1 : 1 hergestellt worden war.

In folgender Tabelle sind diejenigen Metalle, welche, mit Lösungen sub a und b behandelt, vollständige Analogie zeigten, der Uebersicht halber fortgelassen (es sind dies Co, Ni, Zn) und nur solche Fälle aufgezählt, welche, nach obigen Richtungen behandelt, erhebliche Differenzen zeigen.

Die Zahlen beziehen sich auf krystallisirte Salze.

Verbrauchte ccm bis zum Eintreten eines bleibenden Niederschlags.

Titerflüssigkeit	Triphosphat	Meta- u. Pyrophosphat 1:1
1:10	1 g	1 g
I. $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2 SO_4 + 24\,aq$	47,5 ccm	44,5 ccm
II. $Pb(NO_3)_2$	23,3 ccm	21,0 ccm
III. $MnSO_4 + 4\,aq$	15,0 ccm	14,0 ccm
IV. $Cr_2(SO_4)_3$ } 24 aq K_2SO_4 }	a. 0,0 ccm b. 0,0 ccm	a. 1,8 ccm b. 1,9 ccm
V. $3\,CdSO_4 + 8\,aq$	19,5 ccm	17,1 ccm
VI. $Ba\,Ce_2 + 2\,aq$	[3,0 ccm]	[2,8 ccm]
[VII. $Ag(NO_3)$	[3—4 Tropfen]	[3—4 Tropfen]]

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bietet namentlich das Chrom, welches als Triphosphat kein Doppelsalz zu bilden scheint, ein scharfes Unterscheidungsmerkmal. Die Lösung im Gemische der Phosphorsalze ist grün, der entstehende Niederschlag ebenfalls.

Beim Mangan wurde sub b das Auftreten eines amorphen Niederschlages beobachtet, während dasselbe sub a in gleicher Weise behandelt, Prismen von Triphosphat ergab. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen fanden sich auch in b schöne aber spärliche Krystalle des Mangantrinatriumtriphosphates neben dem amorphen Produkt.

Der mit Kupfer beim Stehen erzeugte Niederschlag aus Lös. a ist dunkler grün als der aus Lös. b erhaltene.

Einen sehr bemerkenswerten Unterschied, sowohl hinsichtlich der Sättigungszahlen, wie der Abscheidungsprodukte zeigte das Kadmium: aus der Triphosphatlösung schied sich nichts ab, aus der gekochten nach kurzer Zeit ein Haufwerk kleiner Krystalle. Zieht man aus diesen Resultaten die Summe, so sieht man, dass die aufgefundenen Unterschiede die Triphosphorsäure zweifellos als chemische Verbindung hinstellen.

In der vorliegenden Arbeit hoffe ich weitere Beiträge zur Charakterisirung der Triphosphorsäure und Anregung zur weiteren Untersuchung dieser interessanten Verbindung gegeben zu haben.

Zum Schlusse füge ich noch eine Zusammenstellung der von mir dargestellten und untersuchten Verbindungen an:

1. Ferrotrinatriumtriphosphat:

$$\left.\begin{matrix}2\,FeO\\3\,Na_2O\\3\,P_2O_5\end{matrix}\right\}23\,aq = 2\,FeNa_3P_3O_{10} + 11\tfrac{1}{2}\,aq.$$

2. Mangantrinatriumtriphosphat:

$$\left.\begin{matrix}2\,MnO\\3\,Na_2O\\3\,P_2O_5\end{matrix}\right\}24\,aq = 2\,MnNa_3P_3O_{10} + 12\,aq.$$

3. Magnesiumtrinatriumtriphosphat:

$$\left.\begin{matrix}2\,MgO\\3\,Na_2O\\3\,P_2O_5\end{matrix}\right\}26\,aq = 2\,MgNa_3P_3O_{10} + 13\,aq.$$

4. Cupritrinatriumtriphosphat:

$$\left.\begin{matrix}2\,CuO\\3\,Na_2O\\3\,P_2O_5\end{matrix}\right\}24\,aq = 2\,CuNa_3P_3O_{10} + 12\,aq.$$

5. **Bleitriphosphat-Natriumpyrophosphat:**

$$\left.\begin{matrix}5\,PbO\\2\,Na_2O\\4\,P_2O_5\end{matrix}\right\}10\,aq = (Pb_5\,Na_4\,P_4\,O_{27} + 10\,aq.)$$

6. **Trikupfernatriumpyrophosphat:**

$$\left.\begin{matrix}3\,CuO\\Na_2O\\2\,P_2O_5\end{matrix}\right\}10\,aq = (Cu_3\,Na_2\,P_4\,O_{14} + 10\,aq.)$$

7. **Trisilbernatriumpyrophosphat:**

$$\left.\begin{matrix}3\,Ag_2O\\Na_2O\\2\,P_2O_5\end{matrix}\right\} + (^1/_2\,aq\,?) = 2\,Ag_3\,Na\,P_2\,O_7.$$

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im anorganisch-chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Charlottenburg.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle allen meinen verehrten Lehrern, namentlich den Herren Prof. v. Miller, v. Haushofer, Kiliani, Sohnke, Liebermann, v. Knorre, Witt, Michaelis, Geinitz, Matthiessen meinen verbindlichsten Dank für die gütigst gewährte Unterstützung und Förderung meines Studiums auszusprechen. Insbesondere ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. Rüdorff für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen und die gütige Unterstützung durch Rath und That bei der vorliegenden Arbeit meinen wärmsten Dank abzustatten.